

# AUSLEGESCHRIFT 1 083 459

S 50902 IVb/22e

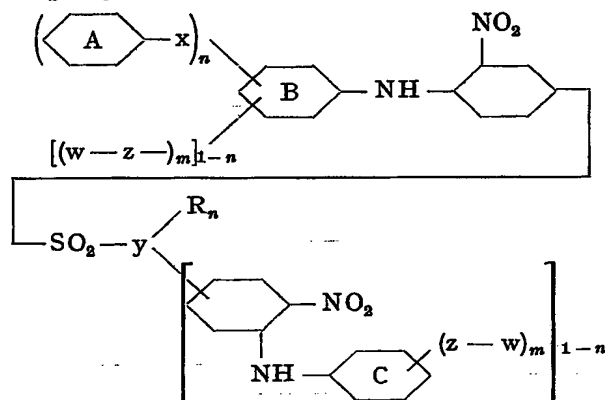
ANMELDETAG: 17. OKTOBER 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 15. JUNI 1960

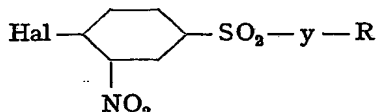
1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des 2-Nitro-1,1'-diphenylamins, welche der allgemeinen Formel

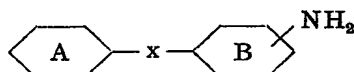


entsprechen, worin y die direkte Bindung, Sauerstoff, die Imino- oder eine Alkyliminogruppe, R einen cyclischen oder einen mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Rest oder auch, zusammen mit y, wenn y eine Iminogruppe darstellt und wenn x nicht eine direkte Kohlenstoffbindung bedeutet, einen heterocyclischen Rest, x die direkte Kohlenstoffbindung oder eine Methylen-, eine Äthylen-, eine Vinyl-, eine Sauerstoff-, eine Schwefel-, eine Sulfoxyd-, eine Sulfon-, eine Azo- oder eine Methylen-sauerstoffbrücke, z einen der Reste -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O- und -O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, w Wasserstoff oder einen Alkylrest, welcher gegebenenfalls Äther und/oder Hydroxylgruppen tragen kann, m eine der Zahlen 1 oder 2 und n 0 oder 1 bedeutet und worin die Kerne A, B und C noch weitere Substituenten tragen können.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung besteht darin, daß man 1 Mol eines 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfon-säurederivates der Formel



worin Hal Chlor oder Brom bedeutet und y und R die obengenannten Bedeutungen besitzen, zweckmäßig in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, mit 1 Mol eines von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Aminobenzols der Formel



worin x, A und B die obengenannten Bedeutungen besitzen, oder, wenn y die direkte Bindung und R einen

## Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des 2-Nitro-1,1'-diphenylamins

Anmelder:

Sandoz A. G., Basel (Schweiz)

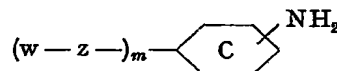
Vertreter: Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,  
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg  
und Dr. V. Schmied-Kowarzick, Patentanwälte,  
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Beanspruchte Priorität:  
Schweiz vom 20. Oktober 1955

Dr. Ernest Merian, Bottmingen (Schweiz),  
ist als Erfinder genannt worden

2

4'-Halogen-3'-nitrophenylrest darstellt, mit 2 Mol eines von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Aminobenzols der Formel



umsetzt, worin w, z, m und C die obengenannten Bedeutungen besitzen.

Die neuen Farbstoffe weisen aus wäßriger Dispersion ein mangelndes Aufziehvermögen auf, aber sie eignen sich sehr gut zum Färben von zum Verspinnen bestimmten, in organischen Lösungsmitteln gelösten Massen, so beispielsweise von Acetatkunstseide in der Masse. Da sie in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Aceton, gut löslich sind, bietet das Verspinnen der mit ihnen gefärbten Massen keine technischen Schwierigkeiten. Die erhaltenen Spinnfärbungen sind licht-, wasch-, überfärb-, rauchgas-, trockenreinigungs- und peroxyd-echt. Die neuen Farbstoffe können auch zum Färben von Kunststoffen aller Art und zum Einfärben in Lacke verwendet werden.

Gegenüber den aus der USA.-Patentschrift 2 506 224 bekannten Nitrofarbstoffen, welche durch Kondensation mit einem nur einkernigen Amin erhalten werden, zeichnen sich die neuen Nitrofarbstoffe insbesondere

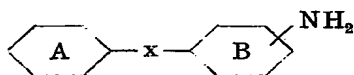
durch eine perfekte Überfärberechtigkeit ihrer Spinnfärbungen in Acetat Kunstseide aus.

Die Umsetzung der 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurederivate mit den Aminobenzolen erfolgt zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Als Reaktionsmedium eignet sich vorzugsweise Wasser oder aber ein organisches Lösungsmittel, z. B. Äthanol, Benzylalkohol, Benzol oder Toluol. Ein Zusatz eines geeigneten säurebindenden Mittels, beispielsweise Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, übt in den meisten Fällen einen günstigen Einfluß auf die Kondensation aus. Dieselben Dienste leistet auch ein Überschuß des oder der zur Anwendung gelangenden Amine.

Als Reste R, welche mit y zusammen einen heterocyclischen Ring bilden können, kommen die Reste folgender Stickstoffheterocyclen in Frage: Thiadiazolidin, Triazol, Triazolin, Triazolidin, Tetrazol, Oxazolidin, Thiazolidin, Imidazolin, Imidazolidin, Pyrrol, Pyrrolidin, Oxadiazin, Thiadiazin, Pentoxazolin, Pentoxazolidin, Morpholin, Homomorpholin, Penthiazolin, m-Thiazan, Thiamorpholin, Pyrimidin, Pyrazin und Piperidin.

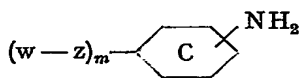
Die als Ausgangsprodukte verwendeten definitions-gemäßen 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurederivate lassen sich nach bekannten Methoden aus 1-Halogen-2-nitrobenzolen durch Einführung des substituierten Sulfonsäurerestes oder durch Nitrierung des 1-Halogenbenzol-4-sulfonsäurederivates herstellen. Von besonderem Interesse sind 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurearylester bzw. -arylamide bzw. -cycloalkylamide bzw. -alkylarylamide bzw. -morpholide bzw. -oxazolidide bzw. -homomorpholide, 4-Halogen-3-nitro-1,1'-diphenylsulfone und 4,4'-Dihalogen-3,3'-dinitro-1,1'-diphenylsulfone.

Die erfindungsgemäß verwendeten Aminobenzole der Zusammensetzung



können weitersubstituiert sein. Insbesondere können sie Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste, Halogenatome, Trifluormethylgruppen oder Acylaminogruppen tragen. Zum Beispiel gelangen 4-Amino-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-4'-butyl-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-4'-octyl-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-4'-cyclohexyl-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-2',4'-dichlor-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-2',4',5'-trichlor-1,1'-diphenyläther oder -thioäther, 4-Amino-1-benzylphenyläther oder -thioäther und deren 2-Halogenabkömmlinge, ferner 4-Amino-1,1'-diphenylmethan, 4-Amino-1,1'-diphenyläthan, 4-Amino-1,1'-stilben, 4-Amino-2,2'-dichlor-1,1'-stilben, 4-Amino-4'-acetyl-amino-1,1'-diphenyl, 4-Amino-4'-acetylamino-3,3'-dimethoxy-1,1'-diphenyl, 1-Amino-3-phenoxy-methyl-4-methylbenzol, 4-Amino-1,1'-azobenzol oder 4-Amino-3,2'-dimethyl-1,1'-azobenzol zur Anwendung. Von besonderem Interesse sind solche Amine, die durch gegebenenfalls Äthergruppen aufweisende Alkylreste substituiert sind.

Als erfindungsgemäße Amine der Zusammensetzung



kommen z. B. die folgenden in Betracht: 1-(2'-Hydroxy)-äthoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-(2'-Methoxy oder -Äthoxy oder -Propoxy oder -Butoxy)-äthoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-[2'-(2''-Hydroxy)-äthoxy]-äthoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-[2'-(2''-Methoxy oder -Äthoxy oder -Propoxy oder -Butoxy)-äthoxy]-

äthoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-[2'-(2''-Hydroxy)-äthoxy]-äthoxy-äthoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-[2'- oder 3'-(2''- oder 3''-Hydroxy)-propoxy]-propoxy-4-aminobenzol, 1-[2'-(2''-Hydroxy)-äthoxy]-äthoxy-3-acetylamino-6-aminobenzol, 1-(2',3'-Dihydroxy)-propoxy-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-Methoxymethyl- oder -Äthoxymethyl-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-(2'-Hydroxy)-äthoxymethyl-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-(2'-Methoxy oder -Äthoxy)-äthoxymethyl-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-[2'-(2''-Hydroxy)-äthoxy]-äthoxymethyl-2- oder -3- oder -4-aminobenzol, 1-(2'-Hydroxy)-äthoxymethyl-3-amino-6-methylbenzol, 1,5-Bis-[(2'-hydroxy)-äthoxymethyl]-3-amino-6-methylbenzol und 1-[2'-(2''-Methoxy oder -Äthoxy oder -Propoxy oder -Butoxy)-äthoxy]-äthoxymethyl-3-amino-6-methylbenzol.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter Teilen sind Gewichtsteile zu verstehen, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

10,5 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurephenylamid, 10,1 Teile 4-Amino-4'-octyl-1,1'-diphenyläther, 3 Teile Natriumbicarbonat und 50 Teile Wasser werden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die entstandene Emulsion wird tief gelb; man kühlt sie nach 5 1/2 Stunden ab und stellt sie mit Salzsäure kongosauer. Nach einiger Zeit wird der entstandene Farbstoff fest und kann durch Abfiltrieren und Waschen mit Wasser isoliert werden. Aus Äthanol umkristallisiert, schmilzt er bei 151 bis 152°. Der neue Farbstoff färbt Acetat Kunstseide in der Masse in sehr echten rotstichiggelben Tönen.

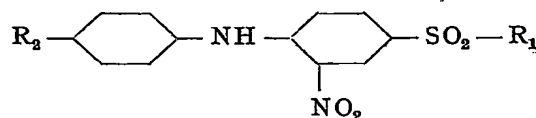
#### Beispiel 2

Ersetzt man im Beispiel 1 die 10,5 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurephenylamid durch 11,7 Teile 1-Brom-2-nitrobenzol-4-sulfonsäuremorpholid und die 10,1 Teile 4-Amino-4'-octyl-1,1'-diphenyläther durch 11,2 Teile 4-Amino-2-chlor-4'-tert.butyl-1,1'-diphenyläther, so erhält man einen gelben Farbstoff, welcher bei 136 bis 139° schmilzt.

#### Beispiel 3

9,6 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-di-(2'-hydroxyäthyl)-amid, 7,5 Teile 4-Amino-4'-tert.butyl-1,1'-diphenyläther, 3 Teile Natriumbicarbonat und 50 Teile Wasser werden 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten dekantiert man die wäßrige Phase vom abgeschiedenen öligen Farbstoff und nimmt das dunkelbraune Öl in 50 Teilen Äthanol auf. Nach einiger Zeit scheidet sich der in Äthanol schwerlösliche Sulfonsäuremorpholidfarbstoff ab, welcher während der Kondensation durch Ringschluß entstanden ist. Er wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet; er schmilzt dann bei 168 bis 173°. Er ist in Äthanol schwer, in Benzol leicht löslich.

In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe aufgeführt, welche nach den Angaben der Beispiele 1 bis 3 erhältlich sind. Sie entsprechen der Formel



und sind durch den Rest R<sub>2</sub> und durch die dem Rest R<sub>1</sub> zugrundeliegende Verbindung R<sub>1</sub>H, durch ihren Schmelzpunkt und durch die Farbe ihrer Lösungen in Aceton gekennzeichnet.

Beispiel	R <sub>1</sub> — H	R <sub>2</sub>	Schmelzpunkt °C	Farbton der Lösung in Aceton
4	Phenylamin	4'-tert. Butylphenoxy	148 bis 151	Gelb
5	N-Äthylphenylamin	4'-Octylphenoxy	120 bis 124	Gelb
6	2,5-Dichlorphenylamin	desgl.	171 bis 173	Gelb
7	3,4-Dichlorphenylamin	desgl.	173 bis 178	Gelb
8	2,3-Tetramethylenphenylamin	desgl.	202 bis 206	Gelb
9	1-Naphthylamin	desgl.		Gelb
10	Morpholin	desgl.	138 bis 141	Gelb
11	desgl.	4'-Cyclohexylphenoxy	215 bis 217	Gelb
12	desgl.	2',4',5'-Trichlorphenoxy	177 bis 181	Gelb
13	desgl.	Benzyl-oxy	174 bis 179	Gelb
14	desgl.	Phenylazo	148 bis 152	Gelb
15	Cyclohexylamin	4'-Octylphenoxy	96 bis 100	Gelb
16	Phenol	desgl.	98 bis 100	Gelb
17	Di-(2-Äthylhexyl)-amin	4'-Phenylphenoxy		Gelb
18	N-Hydroxyäthylphenylamin	Phenyl	136 bis 140	Gelb

100 Teile Acetylcellulose werden mit 300 Teilen Lösungsmittel (93% Aceton, 7% Methanol) versetzt, kurz vermischt und über Nacht quellen gelassen.

1 Teil des nach Beispiel 5 erhältlichen Farbstoffes wird durch einfaches Schütteln in 85 Teilen des Lösungsmittels gelöst und der Acetylcelluloselösung zugegeben. Die Mischung wird in einem offenen Gefäß so lange gerührt, bis 60 Teile des Lösungsmittels verdunstet sind.

Die gefärbte Masse wird nun in üblicher Art und Weise in den Spinnkopf gepreßt und gesponnen. Die erhaltenen Strängchen sind gebrauchsfertig. Sie sind licht-, verkoch-, alkalischbleich-, überfärbe-, trockenreinigungs-, rauchgas-, hydrosulfit-, peroxydbleich-, oxalsäure-, schweiß-, bügelpressier-, sublimier-, seewasser-, wasser-, wasch-, reib- und peressigsäurebleichecht.

#### Beispiel 19

Die Acetonlöslichkeit der Beispiele 11, 12 und 13 beträgt ungefähr 2%. Kondensiert man nun in entsprechender Weise 10,2 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäuremorpholid mit 3,7 Teilen 4-Amino-4'-cyclohexyl-1,1'-diphenyläther, 2 Teilen 4-Amino-2',4',5'-trichlor-1,1'-diphenyläther und 2,8 Teilen 4-Aminophenyl-1-benzyläther, so erhält man ein Farbstoffgemisch, welches bei gleichen Echtheitseigenschaften eine weit bessere Acetonlöslichkeit aufweist. Dieses Gemisch besitzt einen Erstarrungspunkt von 75°.

#### Beispiel 20

12 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-hydroxyäthylphenylamid und 6,2 Teile 4-Amino-1,1'-diphenyläther werden nach den Angaben des Beispiels 1 umgesetzt. Zum gleichen Farbstoff gelangt man, wenn man zu einer 90° warmen Lösung von 46,1 Teilen 4-Phenoxy-2'-nitro-1,1'-diphenylamin-4'-sulfonsäurephenylamid in

1000 Teilen Wasser und 4,2 Teilen Ätznatron bei 90° 9,5 Teile Äthylenchlorhydrin zutropfen läßt. Sein Schmelzpunkt beträgt 159 bis 163°.

#### Beispiel 21

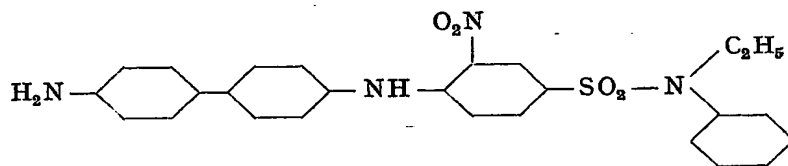
12,5 Teile 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-diphenylsulfon, 18 Teile 4-[2'-(Methoxyäthoxy)-äthoxy]-1-aminobenzol, 6 Teile Natriumbicarbonat, 300 Teile Äthanol und 30 Teile Wasser werden 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich der Farbstoff ab. Er kristallisiert aus Äthanol in bei 88 bis 92° schmelzenden Nadelchen, welche sich sehr gut in Aceton lösen.

#### Beispiel 22

18,8 Teile 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenylsulfon, 32 Teile 1-Amino-4-hydroxyäthoxybenzol und 250 Teile Äthanol werden 20 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich der dikondensierte Farbstoff ab. Er wird abfiltriert und mit Äthanol nachgewaschen, wobei überschüssiges Amin in Lösung geht. Durch Umkristallisieren aus Äthanol läßt sich der neue Farbstoff rein erhalten und besitzt dann einen Schmelzpunkt von 192 bis 195°. Diese Verbindung ist in Benzol praktisch unlöslich, ziemlich gut löslich aber in Aceton.

#### Beispiel 23

Ein Gemisch aus 18,4 Teilen 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyl, 75 Teilen 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-äthyl-N-phenylamid, 17 Teilen Natriumbicarbonat, 700 Teilen Äthanol und 50 Teilen Wasser wird 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann läßt man es erkalten und filtriert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab. Das Nutschgut stellt ein Gemisch dar, welches zum größten Teil aus dem monokondensierten Produkt der Formel



vom Schmelzpunkt 192 bis 196° und zum kleineren Teil aus dem dikondensierten Produkt vom Schmelzpunkt 226 bis 228° besteht. Die beiden Farbstoffe lassen sich z. B. durch Auskochen mit Äthanol trennen, jedoch ist

nur der monokondensierte Farbstoff genügend acetonlöslich, um ein Färben von Acetatkunstseide in der Masse zu erlauben.

### Beispiel 24

25 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-diphenylsulfon, 68 Teile 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-äthyl-N-phenylamid, 17 Teile Natriumbicarbonat, 50 Teile Wasser und

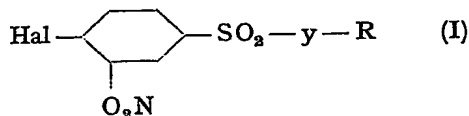
400 Teile Äthylenglykol werden 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das Umsetzungsprodukt abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139 bis 145°.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten weiteren Farbstoffe lassen sich entsprechend den Angaben im Beispiel 1 herstellen.

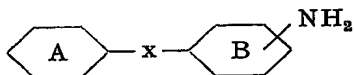
Bei- spiel	Farbstoff	Farbton der spinngefärbten Acetatkunstseide
25		Rotstichiggelb
26		desgl.
27		desgl.
28		desgl.
29		desgl.
30		desgl.
31		desgl.
32		desgl.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des 2-Nitro-1,1'-diphenylamins, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol eines 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurederivates der Formel

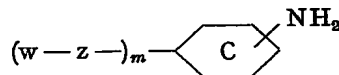


worin Hal Chlor oder Brom, y die direkte Bindung, Sauerstoff, die Imino- oder eine Alkyliminogruppe und R einen cyclischen oder einen mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Rest oder auch zusammen mit y, wenn y eine Iminogruppe darstellt und wenn x nicht eine direkte Kohlenstoffbindung bedeutet, einen heterocyclischen Rest bedeutet, zweckmäßig in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, mit 1 Mol eines von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Aminobenzols der Formel

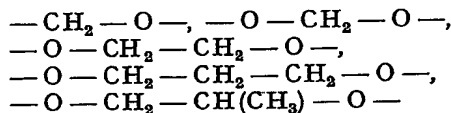


worin x die direkte Kohlenstoffbindung oder eine Methylen-, eine Äthylen-, eine Vinylen-, eine Sauerstoff-, eine Schwefel-, eine Sulfoxyd-, eine Sulfon-, eine Azo- oder eine Methylensauerstoffbrücke be-

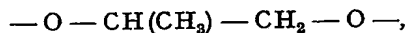
deutet, und worin die Kerne A und B noch weitere Substituenten tragen können, oder, wenn y die direkte Bindung und R einen 4'-Halogen-3'-nitrophenylrest darstellt, mit 2 Mol eines von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Aminobenzols der Formel



umsetzt, worin die Reste



oder



w Wasserstoff oder einen Alkylrest, welcher gegebenenfalls Äther- und/oder Hydroxylgruppen tragen kann, m 1 oder 2 bedeutet und worin der Kern C noch weitere Substituenten tragen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurederivat mit einem Gemisch aus zwei oder mehreren derartigen Aminen umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschrift Nr. 2 506 224.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist eine Färbetafel ausgelegt worden.

